

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-083340

(43)Date of publication of application : 23.03.1990

(51)Int.Cl.

C07C 15/18

C07C 43/176

C07C 43/215

C09K 19/54

(21)Application number : 63-233398

(71)Applicant : SEIMI CHEM KK

(22)Date of filing : 20.09.1988

(72)Inventor : TAKEDA KATSUHIKO
AIHARA MICHIIITO
TACHIBANA TAMON

(54) TOLAN DERIVATIVE COMPOUND AND LIQUID CRYSTAL COMPOSITION CONTAINING THE SAME COMPOUND

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: The compound of formula I [R and R' are 1-10C straight-chain alkyl (one CH₂ or two separated CH₂ in the alkyl group may be replaced with O)].

USE: A liquid crystal compound having high anisotropy of refractive index.

PREPARATION: The compound of formula I can be produced by reacting a compound of formula II with a compound of formula III in DMF using dichloro- bis(triphenylphosphine)palladium (II) and cuprous iodide as catalysts.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-83340

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)3月23日

C 07 C 15/18
43/176
43/215
C 09 K 19/54

Z

7537-4H
7419-4H
7419-4H
6516-4H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 トラン誘導体化合物及びそれを含有する液晶組成物

⑯ 特 願 昭63-233398

⑰ 出 願 昭63(1988)9月20日

⑱ 発 明 者 武 田 勝 彦 神奈川県藤沢市亀井野1431-30
⑱ 発 明 者 相 原 徹 人 神奈川県横浜市泉区新橋町16-2
⑱ 発 明 者 橘 多 聞 神奈川県茅ヶ崎市本村3-17-1
⑲ 出 願 人 セイミケミカル株式会 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号
社
⑳ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外3名

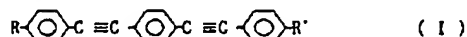
明 細 書

1. 発明の名称

トラン誘導体化合物及びそれを含有する
液晶組成物

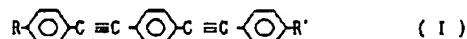
2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(式中 R 及び R' は夫々独立に炭素数1~10の直鎖アルキル基(これらの基中の1個の CH₃基又は隣接していない2個の CH₂基は、酸素原子により置き換えられていてもよい)を示す)で表されるトラン誘導体化合物。

(2) 一般式



(式中 R 及び R' は夫々独立に炭素数1~10の直鎖アルキル基(これらの基中の1個の CH₃基又は隣接していない2個の CH₂基は、酸素原子により置き換えられていてもよい)を示す)で表

されるトラン誘導体化合物の少なくとも1種を組成物中に含有することを特徴とする液晶組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は液晶電気光学素子に用いられるトラン誘導体化合物及びそれを含有する液晶組成物に関するものである。

[従来の技術]

液晶表示素子は、時計、電卓をはじめ、近年では、測定器、自動車用計器、複写器、カメラ等、種々の用途に使用され始めており、広い動作温度範囲、低動作電圧、高速応答性、化学的安定性等の種々の性能要求がなされている。

しかし、現在のところこれらの特性を単独の材料で全て満たす材料はなく、複数の液晶、及び、非液晶の材料を混合して液晶組成物として要求性能を満たしている状態である。このため各種特性の全てではなく、一もしくは二以上の特性に優れた液晶材料または非液晶材料の材料

開発が望まれている。

〔発明の解決しようとする課題〕

液晶を用いた表示素子分野において、TN型セルでは、セル外観を損なう原因となるセル面での干渉縞の発生を防止するために、セルに充填される液晶材料の屈折率異方性値(Δn)とセルの厚さ(d) μm の積を或る特定の値に設定する必要がある。実用的に使用される液晶表示セルでは、 $\Delta n d$ の値が一定とされている。このように $\Delta n d$ の値が一定値に設定されるから、 Δn の大きな材料を使用すれば、 d の値を小ならしめることができる。 d の値が小となれば、応答時間(τ)は、よく知られた $\tau \propto d^3$ の関係式に従って小となる。従って、 Δn の値が大きな液晶材料は、応答速度が速く、しかも干渉縞のない液晶表示セルを製作するのに極めて重要な材料である。

一方、実用可能な液晶材料の多くは、通常、室温付近にネマチック相を有する化合物と、室温より高い温度領域にネマチック相を有する化

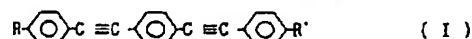
合物とからなる数種またはそれ以上の成分を混合することにより調整される。

最近では、液晶表示セルの応用製品の多様化に伴い、動作温度範囲を高温側に拡大した液晶材料が要求されている。

従って、 Δn の値が大きく、さらに液晶表示セルの動作温度範囲を高温側に拡大でき、かつ化学的にも安定な材料を提供することは重要な課題である。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、前述の問題点を解決すべく新規な材料を提供するものであり、一般式



(式中 R 及び R' は夫々独立に炭素数 1~10 の直鎖アルキル基 (これらの基中の 1 個の CH_2 基又は隣接していない 2 個の CH_2 基は、酸素原子により置き換えられていてもよい) を示す) で表されるトラン誘導体化合物、及び、その少なくとも 1 種を組成物中に含有することを特徴とする

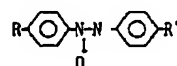
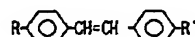
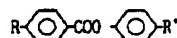
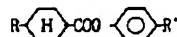
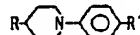
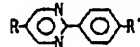
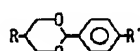
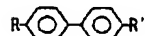
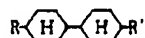
液晶組成物を提供するものである。

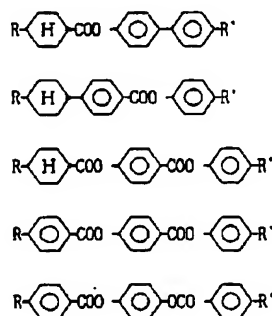
本発明の一般式 (I) の化合物は、大きな屈折率異方性値 (Δn) を有する新規な材料であり、他の液晶組成物に混合することにより、その液晶組成物の Δn を大きくし、ネマチック相温度範囲を高温側に拡大せしめ、また、化学的にも安定な材料である。

本発明の一般式 (I) の化合物は、他の液晶材料、非液晶材料に少なくとも 1 種を混合することにより、液晶組成物として使用される。

本発明の化合物として混合させる物質としては、例えば以下のようなものがある。

以下の式での R、R' は、本発明での R、R' とは異なり、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基等の基を表す。



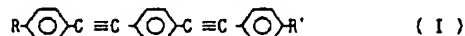


なお、これらの化合物は単なる例示にすぎなく、水素原子のハロゲン原子、シアノ基、メチル基等への置換、シクロヘキサン環、ベンゼン環の他の六員環、五員環等への置換、環の間の結合基の変更等種々の材料が選択使用される。

本発明の組成物は、液晶セルに注入されて用いられる。

代表的な液晶セルとしては、ツイストネマチック (TN) 液晶素子があり、ガラス、プラスチック等の透明基板内面に In_2O_3 - SnO_2 等の透明電極を所望のパターン状に形成して、必要に応じて、 SiO_2 、ポリイミド等のオーバーコートを用いられる。

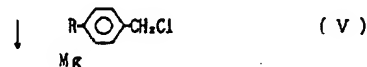
(式中 R 及び R' は夫々式 (I) における、R 及び R' と同じ意味を持つ。)



即ち、式 (II) の化合物にジエチルアミン、N,N-ジメチルホルムアミド中でシクロローピス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) と、よう化第一銅を触媒として、式 (III) の化合物を反応させることにより、一般式 (I) の化合物が得られる。

また、本発明の一般式 (I) において、R 及び R' が等しい化合物は、例えば、次のような方法に従って製造される。

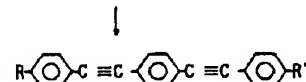
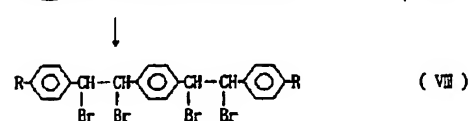
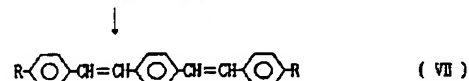
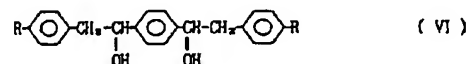
(式中 R は夫々式 (I) における、R 及び R' と同じ意味を持つ。)



し、水平配向層を形成した基板を相対向せしめ周辺をシールし、液晶を注入し、注入口を封止したものであり、この両外面に偏光板を積層して使用される。又、この外、最近注目されている高ツイスト角のスーパーツイストネマチック (STN) 型、相転移型、ゲストホスト型、動的散乱型又はそれらを組み合わせて用いられても良いし、電氣的にでなく熱による書き込みをするタイプのものに用いてもよい。

さらにセルの構造としては透明基板と透明電極の間に、 SiO_2 、 Al_2O_3 等のアンダーコート層を設けたり、反射性電極を用いたり、複層電極を用いたり、カラー偏光板を用いたり、カラーフィルターを用いたり、半導体基板を用いたり、複層素子としたりする等種々の応用が可能であり、時計、電卓、計測器、自動車用計器、ゲーム、コンピューター端末機等種々の用途に使用可能である。

本発明の一般式 (I) の化合物は例えば、次のような方法に従って製造される。



即ち、テレフタルアルデヒド (IV) に、p-置換ベンジルククロライド (V) とマグネシウムより調整したグリニャール試薬を反応させて、ジアルコール (VI) とする。この (VI) を硫酸水素カリウムにより脱水し、スチルベン (VII) を得る。この (VII) に臭素を付加させ、ジブromaid (VIII) とし、ついで 1,5-ジアザビシクロ [5.4.0]ウンデセン-5 を用いて脱臭化水素を行えば、一般式 (I) において R 及び R' が等しい化合物が得られる。なお、これらの製造法は

単なる例示に過ぎなく、種々の製造方法が使用できる。

[実施例]

以下実施例により、本発明の化合物の製造法、及び、本発明の化合物を用いた液晶組成物により、本発明を更に詳しく説明する。

実施例 1

無水テトラヒドロフラン40mlにマグネシウム4.72g(0.194モル)を加え、p-n-プロピルベンジルククロライド31.82g(0.189モル)を無水テトラヒドロフラン100mlに溶解した溶液を室温で攪拌しながら滴下し、さらに3時間室温で攪拌してグリニヤール試薬を調製した。

このグリニヤール試薬を、テレフタルアルデヒド11.5g(0.0855モル)を無水テトラヒドロフラン300mlに溶解した溶液に室温で滴下し、さらに20時間攪拌した。この反応液に25%塩化アンモニウム水溶液400mlを加え、トルエンにて抽出し、水洗し、乾燥の後、トルエンを留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー及び

カゲルカラムクロマトグラフィーにかけ、溶媒留去後、トルエン-エタノール混合溶媒による再結晶を行い、目的とする下記化合物2.32g(0.0054モル)を得た。

収率 7.5%、融点(T_m) 205℃。



¹H-NMR(CDCl₃溶媒、TMS内部標準)スペクトルの帰属は以下の通りであった。

δ(ppm)

0.92 - 0.98 (t, CH₃, 6H)

1.60 - 1.70 (m, CH₂CH₂-, 4H)

2.57 - 2.63 (t, aliphatic, 4H)

7.14 - 7.20 (m, aromatic, 4H)

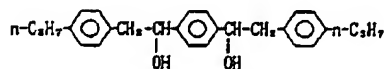
7.42 - 7.48 (m, aromatic, 4H)

7.50 (s, aromatic, 4H)

また、この化合物のIRスペクトル(KBr錠)を第1図に示す。

同様にして、p-n-プロピルベンジルククロライドに代え、対応するp-n-アルキルベンジルクロ

ライド、p-n-アルコキシベンジルククロライド等を用いることにより、以下に示すような化合物が合成できる。

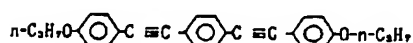
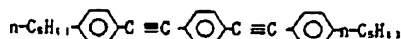


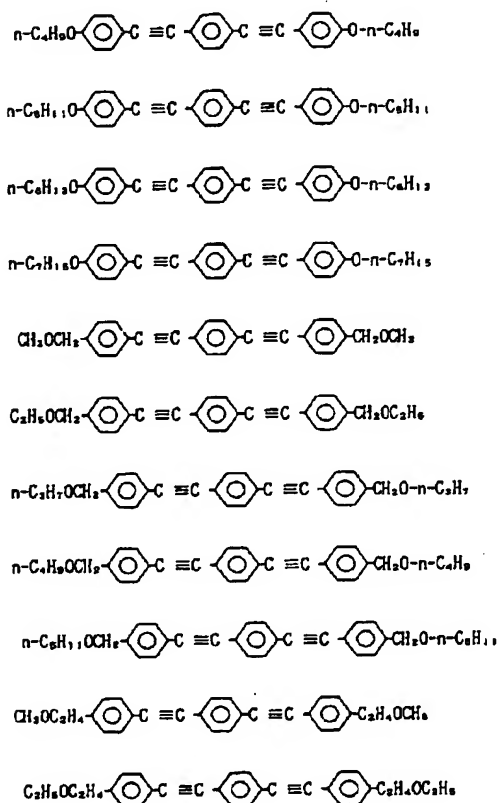
この化合物を、トルエン300mlに溶解し、硫酸水素カリウム1.27g(0.0093モル)を加え、3時間加熱還流した。冷却後、水120mlを加えて、析出した結晶を濾過、乾燥し、下記化合物4.42g(0.0121モル)を得た。



この化合物をクロロホルム2000mlに溶解し、室温で臭素3.97g(0.0248モル)を滴下した。室温で1時間攪拌した後、クロロホルムを留去し、得られた化合物をN,N-ジメチルホルムアミド200mlに溶解し、1,5-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-5 11.4g(0.0748モル)を加えて、10時間加熱還流した。冷却後、3%希塩酸200mlを加え、ジクロロメタンにて抽出し、水洗、乾燥の後、ジクロロメタンを留去し、シリ

ライド、p-n-アルコキシベンジルククロライド等を用いることにより、以下に示すような化合物が合成できる。





実施例 - 2

メルク社製液晶組成物 ZLI-1565 の透明点 (T_c) は 85.9 °C、屈折率異方性値 (Δn) は 0.1245 である。上記の組成物 97.5 重量% に本発明の実施例 - 1 の化合物 2.5 重量% を加えると、組成物の透明点 (T_c) は 90.2 °C、屈折率異方性値 (Δn) は 0.1338 となった。

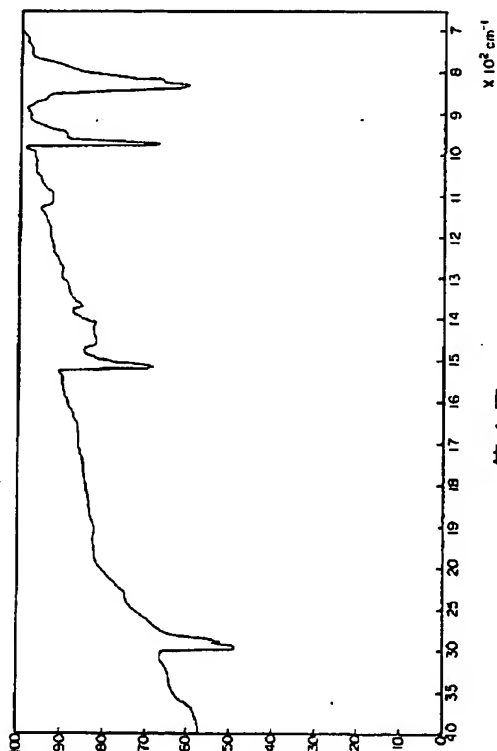
[発明の効果]

以上の如く、本発明は新規な化合物である
 一般式 $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}'$ (I)
 (式中 R 及び R' は夫々独立に炭素数 1 ~ 10 の直鎖アルキル基 (これらの基中の 1 個の CH₂ 基又は隣接していない 2 個の CH₂ 基は、酸素原子により置き換えられていてもよい) を示す) で表されるトラン誘導体化合物を提供することにより、液晶素子としての屈折率異方性値 (Δn) を大きくし、かつ動作温度範囲を高温側に拡大せしめ、化学的にも安定な液晶組成物を構成せうる効果を生ずる優れたものである。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、実施例 1 の化合物の IR スペクトル (KBr 錠) を示す IR スペクトル図。

代理人 (弁理士) 内田 明
 代理人 (弁理士) 萩原 亮一
 代理人 (弁理士) 安西 篤夫
 代理人 (弁理士) 平石 利子



第 1 図